

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-326058

(43)Date of publication of application : 16.11.1992

(51)Int.Cl.

G01N 30/80
B01D 15/08
G01N 30/86

(21)Application number : 03-124682

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 25.04.1991

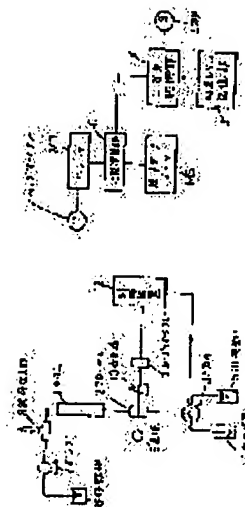
(72)Inventor : MITO YASUTAKA

(54) APPARATUS FOR SAMPLING COMPONENT BY LIQUID CHROMATOGRAPH

(57)Abstract:

PURPOSE: To certainly sample an objective component regardless of a condition such as a holding time or peak sequence by preliminarily storing the spectrum data of a component to be sampled and comparing the same with the spectrum data of an analyzed outflow component.

CONSTITUTION: After a mobile phase is sent to a column 1 and a sample is injected in a sample injection part 8, the absorption spectrum data of the eluate of the column 1 is read in a buffer memory MB. A comparing operation part C performs the comparing operation of said data and the adsorption spectrum data of an objective component stored in a reference data memory MS. The calculated value of the degree of coincidence is compared with the judging level stored in a judging level memory part J and, based on whether said value is larger than the judging level, a three-way valve 3 is changed over to a sampling container 4 or a drainage receiver 5. As mentioned above, since the outflow component of a chromatograph and the objected component are identified and the outflow component regarded as a substance of the same kind is sampled, the objective component can be certainly sampled even when a holding time is shifted or the peak of impurity appears on the way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-326058

(43) 公開日 平成4年(1992)11月16日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 30/80	F	7621-2 J		
B 0 1 D 15/08		8014-4 D		
G 0 1 N 30/86	M	7621-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-124682	(71) 出願人	000001933 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(22) 出願日	平成3年(1991)4月25日	(72) 発明者	水戸 康敬 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会 社島津製作所三條工場内
		(74) 代理人	弁理士 縣 浩介

(54) 【発明の名称】 液体クロマトグラフによる成分分取装置

(57) 【要約】

【目的】 クロマトグラフィによる試料成分の分取において、保持時間とかピーク順位の変化にかゝりなく分取を確実に行うこと。

【構成】 カラム流出液のスペクトルデータを分取目的物質のスペクトルデータと比較し、両者の一致度が一定値以上であるとき、分取動作を行う。

1

【特許請求の範囲】

分取しようとする成分のスペクトルデータを記憶させておく手段と、液体クロマトグラフ流出液のスペクトルデータを採取する手段と、このスペクトルデータ採取手段により得られるスペクトルデータと上記記憶手段に記憶させてあるスペクトルデータとの一致度を算出する手段と、算出された一致度が所定値以上のとき液体クロマトグラフ流出液を分取容器に導く切換え手段とよりなることを特徴とする液体クロマトグラフによる成分分取装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液体クロマトグラフを用いて試料成分を分離し、指定した成分を捕集する成分分取装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液体クロマトグラフによる試料成分の分取は分取しようとする成分の保持時間によって、目的成分の分取時間を予め設定しておくとか、目的成分がクロマトグラム上の何番目のピークであるかにより、ピーク検出を行ってその順位のピークを現した成分を分取する
20 と言うような方法が用いられている。

【0003】このような従来の方法のうち時間によるものは、各成分の保持時間が温度とか移動相のわずかな異い或は試料の注入量の違いによって変化するので、目的成分のピークからずれた所で分取動作を行うおそれがあり、ピークの順位によっている場合は、予期していない不純物のピークの混入により順位が狂って全く別の成分を分取してしまうと云うことがあって、何れにしても正確な分取を行うことは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述したような保持時間とかピーク順位と云った条件によって変化する可能性のある指標に頼らず、確実に目的成分を分取し得る分取装置を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】分取しようとする成分のスペクトルデータを記憶させておき液体クロマトグラフ流出液を分析して流出成分のスペクトルデータを採取し、流出成分のスペクトルデータと上記予め記憶させてあるスペクトルデータとの一致程度を求め、これが一定度以上である場合、そのピークを現している成分を分取
40 するようにした。

【0006】物質の同定法として、分光スペクトルとか質量スペクトルを比較する方法が用いられている。二つの物質のスペクトルが良く一致しているときは、両成分は同種物質とみなせる。本発明はこのスペクトル比較により、クロマトグラフ流出成分と目的物質との同定を行い、同種物質と見なせる流出成分を分取するので、保持時間がずれたり、途中に不純物のピークが現れているよ
50

2

うな場合でも誤りなく、目的成分を分取することができる。

【0007】

【実施例】図1に本発明の一実施例装置を示す。1は液体クロマトグラフカラム、2はフローセルでカラム1からの流出液が流通し、3は成分分取三方弁、4は分取容器、5は排液受けである。6は移動相の液体、7はカラム1に移動相を送るポンプで8は試料注入部である。フローセル2をはさんで9は光源、10は分光器で、11は分光器で形成されるスペクトル像面上に配置されたフォトダイオードアレーで、光源、分光器、フォトダイオードアレーにより多波長分光光度計が構成されており、12は制御装置で、フォトダイオードアレー11の出力信号を取込み、データ処理を行って、三方弁3の操作を行
10 う。

【0008】制御装置12は図2に示すように、フォトダイオードアレー11の出力データを一時格納するバッファメモリMBと、分取しようとする成分物質のスペクトルデータを記憶させておく標準データメモリMSと、比較演算部Cと、判定レベル記憶部Jと、比較演算部Cの出力と判定レベルとを比較し、比較演算部Cの出力が判定レベル以上のとき三方弁3を分取容器4側に切換え、その他のときは三方弁3を排液受け5の側に切換えておく三方弁制御部Vの各機能部分を有している。

【0009】図3は上述した制御部12の動作のフローチャートである。カラム1には移動相が送られており、試料を試料注入部8に注入した後動作がスタートせしめられる。フォトダイオードアレー11からスペクトルデータをバッファメモリMBに読込む(イ)。このスペクトルデータは図1から明らかなようにカラム流出液の吸収スペクトルのデータである。次で標準データメモリMSに格納してある目的成分物質の吸収スペクトルデータとの比較演算を行い(ロ)、算出された一致度の値を判定レベル記憶部に記憶させてある判定レベルより大か否か調べ(ハ)、大である(YES)のときは三方弁3を分取容器側に切換え(ニ)、NOのときは三方弁3を排液受けの側に切換え(ホ)、この動作を一定時間続け、その時間経過後動作を終わる。この一定時間は注入試料成分が全部流出し終わって、カラムに次回試料の注入が可能となる時間に設定しておく。
30

【0010】カラム流出成分の分光スペクトルと目的物質の分光スペクトルの比較演算の一例を述べる。分光スペクトルデータは幾つかの波長 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ における測光出力によって構成される。このn個の値の組は一つのベクトルと考えることができる。カラム流出成分の分光スペクトルデータのベクトルをS、目的成分の分光スペクトルデータのベクトルをUと表わすと、両ベクトルが平行のとき両スペクトルデータは一致しており、ベクトルの長さは単に濃度比を表しているに過ぎない。実際にはカラム流出成分は移動相の溶液で移動相の

3

吸収スペクトルが重なっており、目的成分の標準となる分光スペクトルと完全に一致することは稀であるから、両スペクトルが或る程度平行に近いとき両物質は同じとみなす。一致度の演算は二つのベクトルの平行度の計算で、二つのベクトルが平行のときは、両ベクトル夫々にベクトル成分をベクトルの長さで割った値を成分とする規格化されたベクトルについて、スカラー積が1になる。従ってこのスカラー積が1に近い或る判定レベル以上のとき両物質は同一と判定する。この演算は具体的に書くと、カラム流出成分の分光スペクトルのベクトルSの各成分を S_i ($i=1, 2, \dots, n$)、目的物質の分光スペクトルのベクトルUの各成分を U_i とすると、夫々の規格化されたベクトルの成分はカラム流出成分について、

【数1】

$$(S_i) = S_i / \sqrt{\sum S_i^2}$$

目的成分について

【数2】

$$(U_i) = U_i / \sqrt{\sum U_i^2}$$

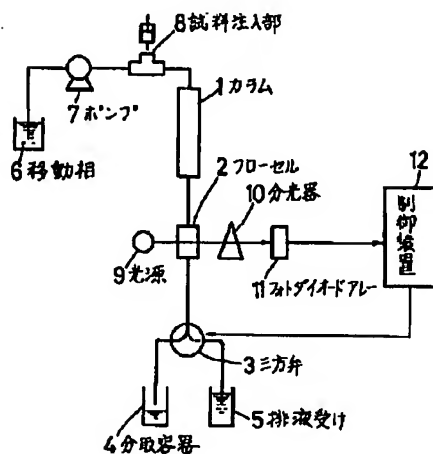
平行の条件は

【数3】

$$\sum_{i=1}^n (S_i) (U_i) = 1$$

上式は S_i 、 U_i で表わすと

【図1】



4

【数4】

$$\frac{\sum S_i U_i}{\sqrt{\sum S_i^2} \cdot \sqrt{\sum U_i^2}}$$

となる。

【0011】 上述実施例では分光スペクトルデータの一致度によって判定をしているが、これは分光スペクトルに限られず質量スペクトル等も利用できる。

【0012】

【発明の効果】 本発明によれば、分取しようとする成分の保持時間やピーク順位が変化しても、間違いなく目的成分が分取でき、試料分画作業の信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例装置の全体の構成を示すブロック図。

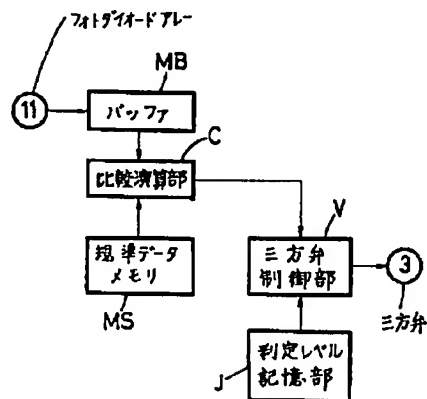
【図2】 同実施例の制御装置の機能ブロック図

【図3】 上記制御装置の動作のフローチャート

【符号の説明】

- 1 カラム
- 2 フローセル
- 3 三方弁
- 4 分取容器
- 5 排液受け
- 6 移動相
- 7 ポンプ
- 8 試料注入部
- 9 光源
- 10 分光器
- 11 フォトダイオードアレイ
- 12 制御装置

【図2】



(4)

特開平4-326058

【図3】

